

PCT

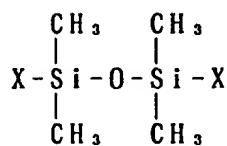
世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C08G 77/20, 77/14, 77/16, 77/26, 77/28, 77/38		A1	(11) 国際公開番号 WO98/41566 (43) 国際公開日 1998年9月24日(24.09.98)
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01098</p> <p>(22) 国際出願日 1998年3月16日(16.03.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/60904 1997年3月14日(14.03.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 新日本鐵化学株式会社 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.)[JP/JP] 〒104-0033 東京都中央区新川二丁目31番1号 Tokyo, (JP) 新日本製鐵株式会社(NIPPON STEEL CORPORATION)[JP/JP] 〒100-8071 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 藤山 譲(FUJIYAMA, Takeshi)[JP/JP] 古川信之(FURUKAWA, Nobuyuki)[JP/JP] 寺本武郎(TERAMOTO, Takero)[JP/JP] 〒211-0035 神奈川県川崎市中原区井田3丁目35番1号 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Kanagawa, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 成瀬勝夫, 外(NARUSE, Katsuo et al.) 〒105-0003 東京都港区西新橋2丁目11番5号、奥ビル5階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54) Title: SILICONE COMPOUNDS AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME</p> <p>(54) 発明の名称 シリコーン化合物及びその製造方法</p> <p>(57) Abstract Silicone compounds characterized by comprising a polyphenylsilsesquioxane of cage and/or ladder type and one or more triorganosilyl groups each having a reactive functional group X and bonded to all or part of the SiO groups at the ends of the molecular chain of the polymer; and a process for producing the same, characterized by reacting a silanol-free polyphenylsilsesquioxane of cage and/or ladder type whose ends are closed in a cage-like form with a disiloxane compound having reactive functional groups X and represented by structural formula (3) in an organic solvent with heating in the presence of a catalyst for alkaline rearrangement and condensation until equilibrium is reached. The process can provide silicone compounds bearing reactive functional group(s) at the end(s) of the molecular chain and having excellent storage stability and satisfactory reproducibility of the properties including heat resistance.</p> <p style="text-align: center;">$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \qquad \\ \text{X} - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{X} \\ \qquad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \quad (3)$</p>			

(57) 要約

本発明は、籠型及び／又はラダー型ポリフェニルシリセスキオキサンの分子鎖末端のSiOの全部又は一部に反応性官能基Xを有するトリオルガノシリル基が結合していることを特徴とするシリコーン化合物であり、また、末端が籠状に閉じていて、シラノール基を含まない籠型及び／又はラダー型ポリフェニルシリセスキオキサンと反応性官能基Xを有する下記構造式



のジシロキサン化合物を有機溶剤中、アルカリ性転位及び縮合触媒の存在下、加熱して平衡化反応させることを特徴とするシリコーン化合物の製造方法である。本発明によれば、保存安定性に優れ、かつ、耐熱性等の物性の再現性のよい分子鎖末端に反応性官能基を有するシリコーン化合物を提供することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード（参考情報）

A L	アルバニア	F I	フィンランド	L T	リトアニア	S N	セネガル
A M	アルメニア	F R	フランス	L U	ルクセンブルグ	S Z	スワジランド
A T	オーストリア	G A B	ガボン	L V	ラトヴィア	T D	チャード
A U	オーストラリア	G B E	英國	M C	モナコ	T G	トーゴー
A Z	オーストリア	G G H	グルジア	M D	モルドヴァ	T J	タジキスタン
B A	オゼルバイジャン	G M	ガーナ	M G	マダガスカル	T M	トルクメニスタン
B B	ボスニア・ヘルツェゴビナ	G W	ガニニア	M K	マケドニア旧ユーゴス	T R	トルコニダップド・トバゴ
B B	バルバドス	G W	ギニア	M L	マリ	J A	ウクライナ
B E	ベルギー	G W	ギニア・ビサオ	M N	モンゴル	J U	ウガンダ
B F	ブルガリア	G W	ギリシャ	M R	モントリタニア	G S	米国
B G	ブルガリア	H U	ハンガリー	M W	マラウイ	J V	ウズベキスタン
B J	ベンガル	I D E	インドネシア	M X	マキシコ	Y J	トイコヌム
B R	ブラジル	I D E	アイルランド	N E	ニジエール	Z W	ユーロースラヴィア
B Y	ブラン	I L S	イスラエル	N N L O	オランウエーン		ジンバブエ
C A	カナダ	I P E	イスラエル	N O Z	ノルウェー		
C A	中アフリカ	K E G	イタリア	P L T	ニュージーランド		
C C	中アフリカ共和国	K G P	日本	P T O	ボーランド		
C C	コロムビア	K R N	ケニア	R O U	ボルトガル		
C C	スイス	L L C	ケルギス	R U D	ブルマニア		
C C	コートジボアール	L L C	北朝鮮	S S S	ロシア		
C C	カメルーン	L L C	韓國	S E G	スチーナン		
C C	中国	L L C	カサフ	S S S	スウェーデン		
C C	中国	L L C	セントルシア	I K	シンガポール		
C C	キプロス	L L C	セントビンセント・グレナ丁	S L	スロ伐キア		
C C	コロムビア	L L C	シリリ・ランカ		シェラ・レオネ		
D E	ドイツ	L L C	スリベリア				
D E	デンマーク	L L C	レソト				
E E	エストニア	L S					
E S	スペイン						

明細書

シリコーン化合物及びその製造方法

技術分野

本発明は、シリコーン化合物及びその製造方法に係り、詳しくは分子鎖末端の SiO の全部又は一部に反応性官能基 X を有するトリオルガノシリル基が結合しているポリフェニルシルセスキオキサン及びその製造方法に関する。

背景技術

ポリフェニルシルセスキオキサンは、耐熱性、電気絶縁性等に優れているために、コーティング材、シーリング材、層間絶縁膜、その他の用途に利用されている。

このようなポリフェニルシルセスキオキサンの一例としては、フェニルトリクロロシランを有機溶剤中、加水分解してフェニルトリヒドロキシシランとし、該加水分解生成物を水のない溶媒中にてアルカリ性転位及び縮合触媒を用いて加熱し、脱水縮重合させて得られる籠型オクタフェニルシルセスキオキサンや、該籠型オクタフェニルシルセスキオキサンを分離し、再度アルカリ性転位及び縮合触媒を用いて加熱重合せしめた固有粘度の低いフェニルシロキサンプレポリマーや、更にはこれらをアルカリ性転位及び縮合触媒を用いて加熱重合せしめた固有粘度の高いフェニルシルセスキオキサン重合体を製造する方法が知られている（特公昭 40-15,989号公報、特開昭 50-139,900号公報、J. Polymer Sci. Part C No. 1, pp83-97(1963)）。

また、側鎖の一部に反応性官能基を導入したラダー型ポリオルガノシロキサンについては、特開平 3-281,616号公報、特開平 4-33,936号公報、特開昭 62-215,944号公報等に開示されている。更に、ポリオルガノシルセスキオキサン中に含まれるシラノール基の水素原子の全部又は一部をトリオルガノシリル基で置換した構造のポリオルガノシルセスキオキサンは、特開昭 61-221,232号公報、特開平 2-32,356号公報、特開平 4-185,641号公報、特開平 4-353,521号公報、EURO. PAT. No. 0516144A1等に記載されている。これらの多くは、ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサンの末端のシラノール基（末端なのか内部欠陥なのは議論の余地があるが）の反応性を失活させることにより、保存安定性を向上させたり、あるいはポリオルガノシルセスキオキサンの分子量制御を目的としてシリル化剤を添加してポリオルガノシルセスキオキサンの縮重合反応を停止させる、いわば末端封止を主な目的としている。

また、その封止方法としては、一旦合成した未反応シラノール基を含有するポリオルガノシルセスキオキサンとトリオルガノクロロシランをピリジン等のアルカリ触媒下、脱塩化水素反応を行わせる方法や、同様にポリオルガノシルセスキオキサンのシラノール基とオルガノモノイソシアナートシランとを反応させる方法（特開昭 61-221,232号公報、特開昭 63-13,446号公報）、積極的に末端ヒドロキシ基含有ポリオルガノシルセスキオキサンを合成し、これとトリオルガノモノアルコキシシランと

の脱アルコール反応を行わせる方法（特開昭 57-12,057 号公報、特開昭 60-110,726号公報）、及び、トリオルガノモノクロロシランと脱塩化水素反応を行わせる方法（特開昭 59-213,728号公報）があり、更に、末端ヒドロキシポリオルガノシルセスキオキサンとヘキサオルガノジシラザンとを反応させる方法（EURO. PAT. No. 0516144 A1や特開平 4-353,521号公報）等も知られている。また、メチルシルセスキオキサンの末端のシラノール基、アルコキシ基をヘキサメチルジシロキサンにより酸触媒下、反応させトリメチルシリル化する方法（特開平 7-70,321号公報）も知られている。

分子構造内の側鎖又は末端に異種官能基として反応性官能基を結合させるには、上記したように種々の方法が知られているが、これらのほとんどのものはいずれも側鎖又は末端にヒドロキシル基（シラノール基）を有するラダー型ポリオルガノシルセスキオキサンを一旦合成し、このヒドロキシル基と反応性官能基を有するクロロシラン類、アルコキシシラン類、イソシアナートシラン類、ジシラザン類等とを反応させる方法である。しかし、合成したポリオルガノシルセスキオキサンの構造中には少量の重合又は上記反応に寄与しなかったシラノール基が残存して欠陥、分岐構造として含まれており、このために力学的、耐熱性等の物性低下や保存安定性が損なわれるという問題点がある。

ところで、末端が籠型に閉じている籠型又はラダー型ポリオルガノシルセスキオキサンを一旦形成させ、末端

のみに直接反応性官能基を導入する方法は、内部に分岐構造としてのシラノール基を含有し難く、保存安定性に優れた、耐熱性等の物性の再現性のよいものが得られることが想像される。しかし、この方法には合成上の制限が存在する。

すなわち、前記した特公昭 40-15,989号公報や特開昭 50-139,900号公報に記載されているよう、オルガノトリクロロシランを加水分解し、それに続いてアルカリ性転位及び縮合触媒を用いて重合せしめるという籠型又はラダー型ポリオルガノシリセスキオキサンの合成方法では、特開昭 57-18,729号公報や特開昭 59-213,728号公報に開示されているように末端は籠状に閉じていて、ヒドロキシル基は殆ど存在せず、上記のような末端のみに反応性官能基を導入する方法は採用できない。従って、末端にヒドロキシル基を有するポリオルガノシリセスキオキサンとするためには、特殊なクロルギ酸エステル類やカルボジイミド類を触媒として用いるか、若しくは特開昭 50-11,197号公報、特開昭 50-11,198号公報、特開昭 50-11,199号公報、特開昭 53-88,099号公報等に開示されている方法をとる必要があり、合成上の大いな制限となっていた。

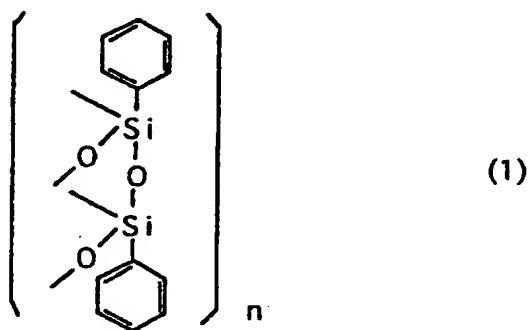
かかる現状から、本発明は、内部に欠陥、分岐構造としてのシラノール基を含有せず、保存安定性に優れ、かつ、耐熱性等の物性の再現性のよい分子鎖末端に反応性官能基を有するポリオルガノシリセスキオキサン、及び末端にヒドロキシル基を有するポリオルガノシリセスキ

オキサンを経由しない簡便で、かつ、工業的製造方法として適したポリオルガノシリセスキオキサンの製造方法を提供することを目的とする。

本発明者らは、上記課題を達成するために鋭意検討を重ねた結果、末端は籠状に閉じていてヒドロキシル基を有しないポリオルガノシリセスキオキサンと反応性官能基を有するジシロキサン化合物との間におけるアルカリ触媒下での平衡化反応を利用すれば、分子鎖末端に反応性官能基Xを有するポリオルガノシリセスキオキサンを容易に合成できることを見出し、本発明を完成した。

発明の開示

すなわち、本発明のシリコーン化合物は、下記一般式(1)



(但し、式中、nは2～5000の整数である)で示されるシラノール基を有しない籠型及び／又はラダー型ポリフェニルシリセスキオキサンの分子鎖末端のSiOの全部又は一部に、下記一般式(2)

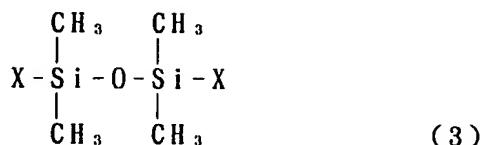


[但し、式中、Xは下記(A)～(F)]

- (A) $\text{C H}_2 = \text{C H} -$
- (B) $\text{C H}_2 = \text{C}(\text{R}_4) - \text{C O O} - \text{R}_3 -$
- (C) $\text{C H}_2 - \underset{\text{O}}{\text{C H}} - \text{C H}_2 - \text{O} - \text{R}_3 -$
- (D) $\text{H}_2\text{N} - \text{R}_3 -$
- (E) $\text{H O} - \text{R}_3 -$
- (F) $\text{H S} - \text{R}_3 -$

の置換基のいずれかであり、また、下記各式中の R_3 は炭素数1～3のアルキレン基であり、 R_4 は水素原子又はメチル基である]で示される反応性官能基Xを有するトリオルガノシリル基が結合していることを特徴とするものである。

また、本発明のシリコーン化合物の製造方法は、末端が籠状に閉じていて、シラノール基を含まない籠型及び／又はラダー型ポリフェニルシリセスキオキサンと下記一般式(3)



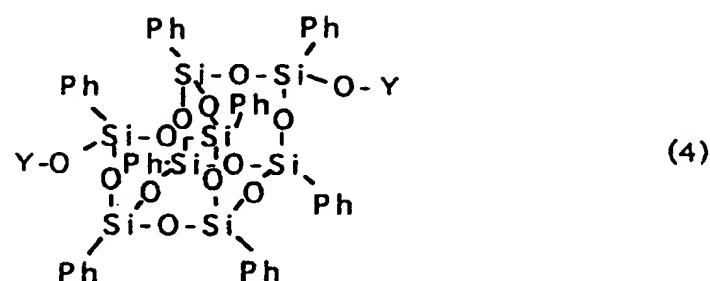
[但し、式中、Xは上記一般式(2)におけるものと同一のものである]で示される反応性官能基を有するジシリコサン化合物を有機溶剤中、アルカリ性転位及び縮合

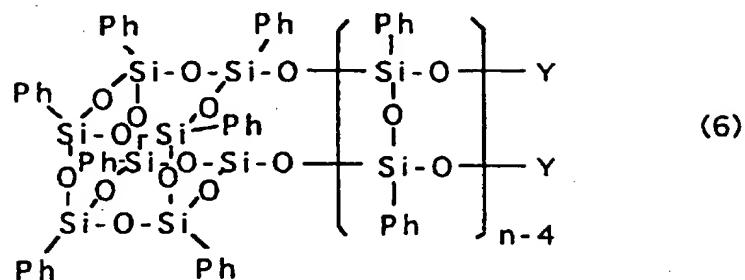
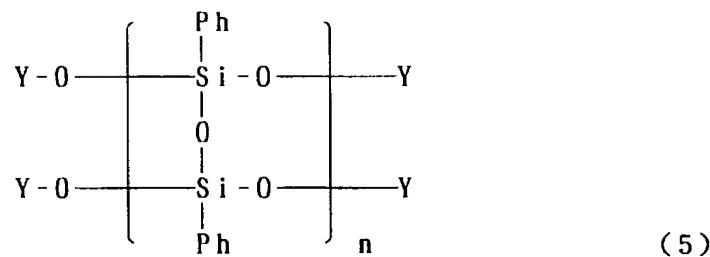
触媒の存在下で加熱して平衡化反応させることを特徴とするものである。

以下、本発明の実施の形態を具体的に説明する。

本発明におけるシリコーン化合物は、前記した一般式(1)で示される籠型及び／又はラダー型ポリフェニルシルセスキオキサンの分子鎖末端のSiOの全部又は一部に一般式(2)で示される反応性官能基Xを有するトリオルガノシリル基が結合した構造式からなるものであって、通常は、GPCにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量M_wが800～1000000のものである。

その具体的な構造式としては、下記構造式(4)に示した籠型構造、構造式(5)に示したラダー構造、又は構造式(6)に示した片末端が籠状に閉じたラダー構造が挙げられる。

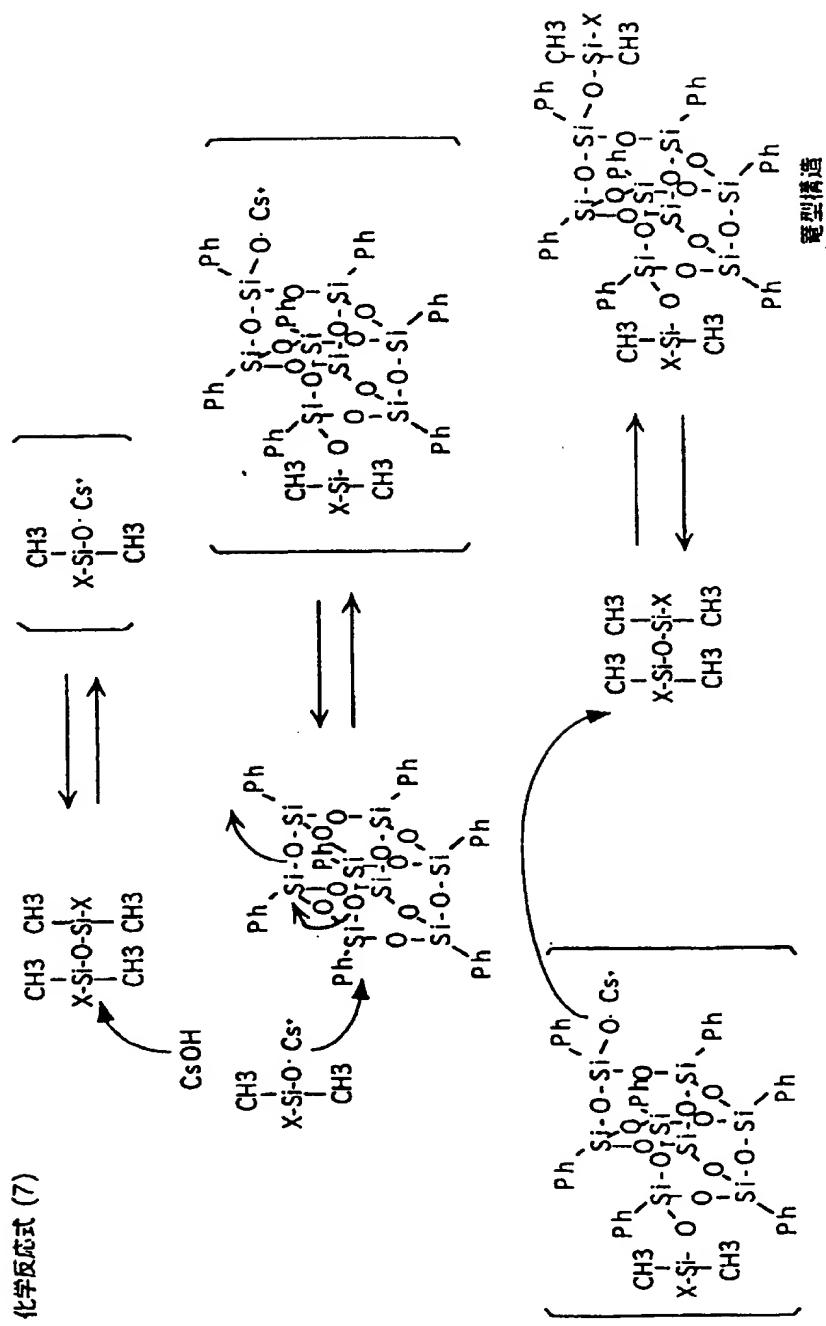


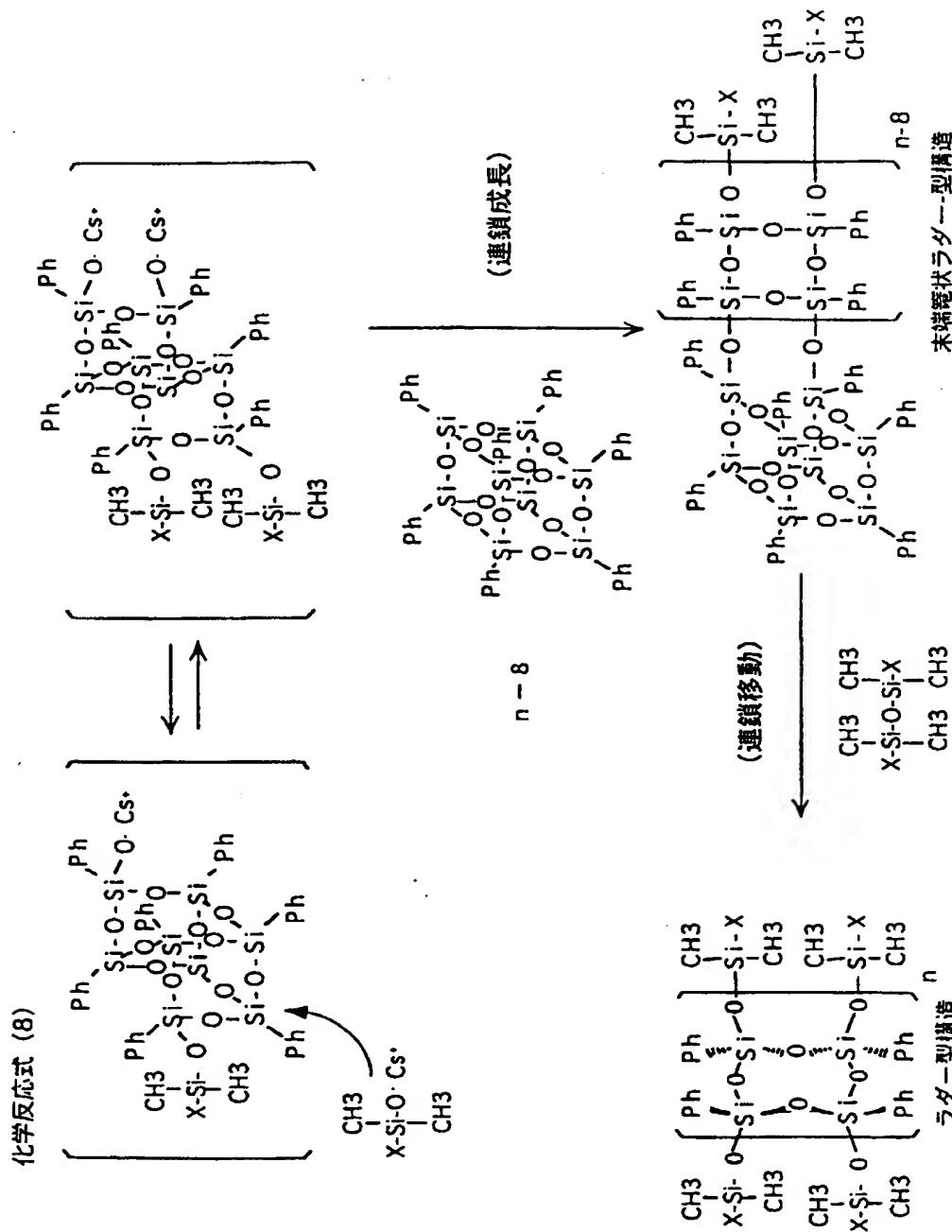


なお、これらの構造式(4)～(6)において、Yは前記した一般式(2)で示した反応性官能基Xを有するトリオルガノシリル基であり、nは前記した一般式(1)に示したものと同一のものである。

また、本発明では、製造条件、特に平衡化反応時のジシロキサンと末端が閉じた籠型及び／又はラダー構造のポリフェニルシリセスキオキサンとの混合比によって異なるが、これらの内2種以上、特に3種の混合物も含まれる。

これらの構造式(4)～(6)を有する籠型及び／又はラダー型ポリフェニルシリセスキオキサンが得られる反応機構の一例は下記の化学反応式(7)及び(8)のようになると推定される。





上記の例では、筆型のオクタフェニルシリセスキオキサンを出発原料とし、水酸化セシウム (CsOH) をアルカリ触媒としたとき、上記化学反応式 (7) 及び (8) の如く、先ず、相対的に反応性の高い（アルカリ溶解性の高い）ジシロキサン化合物の解重合反応により片方の SiO^\cdot に Cs^\cdot が付加した活性種が生成し、このシラノレートアニオンが筆型のオクタフェニルシリセスキオキサンの片側末端 Si を求核攻撃して片側末端に結合する。筆型からジシロキサンに活性種が移る（この逆もある）連鎖移動が進行し、結果として両末端の一部又は全部に反応性官能基を有する筆型構造が得られる。それから連鎖成長（筆型が開いてラダー化し分子量が増えていく）して片末端が筆型で他端の一部に反応性官能基を有する末端筆状ラダー型構造、及び更に連鎖移動が進んで末端の全部に反応性官能基を有するラダー型構造からなるポリフェニルシリセスキオキサンが生成する。

なお、上記の平衡化反応は、筆型構造、片末端が筆状に閉じたラダー構造、ラダー型構造等が混合した状態で進行するが、平衡化反応であることから、筆型（又はラダー型）とジシロキサンの混合比（濃度）及び温度及びアルカリ濃度によって平衡点である、ある一定の組成（混合物あるいは 1 種、2 種以上）に落ち着くものである。上記連鎖成長及び連鎖移動反応の停止方法としては加熱をやめ、反応温度を室温まで下げることで得られ、その後メタノール、エタノール等のアルコール類、ヘキサン等の炭化水素、アセトニトリル等の溶媒中に反応液を

注ぎ込み、再沈操作を行うことで、目的の末端に反応性官能基を含有するラダー型及び／又は籠型ポリフェニルシルセスキオキサンと未反応の原料及び触媒を分離精製することができる。

本発明のシリコーン化合物の製造方法を実施するにあたり、末端が籠状に閉じていて、シラノール基を含まない籠型及び／又はラダー型ポリフェニルシルセスキオキサンとしては、前記した特公昭 40-15,989等に記載されているように、フェニルトリクロロシランを有機溶媒中、加水分解してフェニルトリヒドロキシシランとし、アルカリ性転位及び縮合触媒を用いて加熱し、脱水縮重合させて得られる籠型オクタフェニルシルセスキオキサン、シラノール基を有しないラダー型フェニルポリシロキサンプレポリマー、又はそれらを更にアルカリ性転位及び縮合触媒を用いて重合せしめた末端が籠状のラダー型フェニルシルセスキオキサン重合体が用いられる。

本発明で使用するジシロキサン化合物としては、前記した一般式(3)で示される反応性官能基Xを有するものであり、反応性官能基Xとしては、前記した(A)～(F)に示したものである。例えば一般式(3)で示される一例として、ジメチルクロルシランとアリル(メタ)アクリレートを塩化白金酸を触媒としてヒドロシリレーション反応を行い、その後加水分解、縮重合することにより置換基Xとして(B)を有するものが容易に得られる。

本発明に使用するアルカリ性転位及び縮合触媒として

は、一般的なラダー型及び／又は籠型のポリフェニルシリセスキオキサンの合成に用いられる水酸化セシウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化ルビジウム等のアルカリ金属水酸化物、あるいはテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、テトラエチルアンモニウムヒドロキサイド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキサイド、ベンジルトリエチルアンモニウムヒドロキサイド等の水酸化アンモニウム塩、テトラブチルfosfoniウムハイドロキサイド、テトラエチルfosfoniウムハイドロキサイド等のテトラオルガノfosfoniウム化合物を使用できる。

電子材料用途をはじめとしてアルカリ金属イオンが本体中に残存することを嫌う場合は、水酸化アンモニウム塩等が選ばれる。また反応時間の短縮を目的にして反応温度を130°C以上に設定して本平衡化反応を行う場合には、水酸化アンモニウム塩等は分解するので、アルカリ金属水酸化物が好んで用いられ、その中でも反応性が大きい水酸化セシウムが好んで用いられる。本発明でのアルカリ性転位及び縮合触媒の添加量は、原料であるジシロキサン化合物の重量の0.01～20重量%の範囲で用いるのが好ましい。0.01重量%以下では目的物の収率が非常に小さく、20重量%以上ではラダー型及び／又は籠型のポリフェニルシリセスキオキサンが単独で高分子量化する副反応が十分進行すると共に目的の生成物とこれら副生成物及び触媒の再沈操作による分離・精製が容易ではなくなる。

本発明に使用する有機溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチレングリコールジメチルエーテル、N-メチル-2-ピロリジノン、o-ジクロロベンゼン、ジフェニルエーテル、1,4-ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセト酢酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサン、ベンゾニトリル、メチルフェニルエーテル、メシチン、デュレン、m-ジメトキシベンゼン、ジフェニル、塩化ジフェニル、クロロベンゼン等が用いられる。

また、本発明において有機溶剤としてベンゼン、トルエン、キシレン等の非極性溶剤を選び、それらに溶解性の低い籠型オクタフェニルシリセスキオキサンと溶解性の高いジシロキサン化合物とを水酸化セシウム又はテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド等のアルカリ性触媒下で平衡化反応を行わせる場合は、籠型オクタフェニルシリセスキオキサンがシリル化されることにより溶剤中に溶解していくので反応の進行具合及び終了時点が観測されやすく、また未反応の籠型オクタフェニルシリセスキオキサンと目的生成物との濾過による分離が容易なので好ましく用いられる。

前記した一般式(1)で示されるラダー型及び/又は籠型ポリフェニルシリセスキオキサンT単位と一般式(3)で示されるジシロキサン化合物の間のアルカリ触媒下の平衡化反応は、前記した一例の反応機構により進行

するが、これはいわば籠型及び／又はラダー型ポリフェニルシルセスキオキサン単独での開環、あるいは、高分子量化反応と競争関係にあるため、前者ができる限り優先的に行う必要がある。また、本発明における反応は基本的に平衡化反応であることから、目的の末端に反応性官能基を含有するラダー型及び／又は籠型ポリフェニルシルセスキオキサンの重量平均分子量 M_w 、収率や生成速度が、反応温度、反応時間、両原料の添加量比、アルカリ触媒量等によって自ずと決定されるため以下に記した条件下で行うのが好ましい。

すなわち、籠型及び／又はラダー型ポリフェニルシルセスキオキサンの添加量 A とジシロキサン化合物の添加量 B の重量比 (B / A) は、 $0.01 \leq B / A \leq 100$ であり、更には $0.01 \leq B / A \leq 10$ が好ましい。 B / A が 0.01 以下の場合は、反応性官能基は殆ど導入されず、単独で高分子量化する副反応が優先する。また、 B / A が 100 以上の場合は、末端に反応性官能基を含有する籠型及び／又はラダー型ポリフェニルシルセスキオキサンが選択的に収率よく合成されるが、一部反応性官能基が導入されたポリフェニルシルセスキオキサンと未反応のポリフェニルシルセスキオキサンとの間の連鎖成長反応が阻害されるため、その分子量 M_w は比較的小さくなる。故に、高分子量化には不利な組成である。更に、反応系中には未反応のジシロキサン化合物が多量に残存することになり、目的の生成物との再沈操作による分離・精製が容易ではなくなる。

本発明における平衡化反応は一般的に、より高温条件下で行うことによりアルカリ性触媒のシロキサン結合への溶解性が増大し、反応速度及び反応収率が大きくなる傾向にあるが、逆にジシロキサンとラダー型及び／又は籠型のポリフェニルシリセスキオキサンのアルカリ性触媒に対する反応性の差が結果的に小さくなり、反応選択性は減少する方向へ進む。すなわち、ラダー型及び／又は籠型のポリフェニルシリセスキオキサンが単独で高分子量化する副反応が誘発される。故に反応温度は60～200℃の範囲が好ましく、更には100～150℃の範囲が特に好ましい。またジシロキサン化合物が末端に有する官能基種によっては、例えばエポキシ基やメタアクリル基等は反応温度が高すぎると官能基間で自己重合反応を起こすので、反応温度を抑制するか、場合によっては重合禁止剤等を添加する等の処置が必要である。反応時間については、反応温度、搅拌効率によって多少変化するが、目的とする平衡化反応を十分達成するためには、上記温度範囲内で1～72時間が好ましい。

本発明の製造方法では、フェニルトリクロロシランを有機溶剤中、加水分解してフェニルトリヒドロキシシランとし、アルカリ性転位及び縮合触媒を用いて加熱し、脱水縮重合させて得られる籠型オクタフェニルシリセスキオキサン、シラノール基を有さないラダー型フェニルシロキサンプレポリマー、又はそれらを更にアルカリ性転位及び縮合触媒を用いて重合せしめた末端が籠状のラダー型フェニルシリセスキオキサン重合体と反応性官能

基を有するジシロキサン化合物を有機溶剤中、アルカリ性転位及び縮合触媒の存在下、加熱して平衡化反応させることにより、反応性官能基を末端に有したポリフェニルシリセスキオキサンを直接合成できると共に様々な反応性官能基種に対する応用が効く製造方法である。また、これにより合成されるラダー型及び／又は籠型ポリフェニルシリセスキオキサンは、内部に欠陥、分岐構造としてシラノール基を含有しない構造式(4)～(6)に示した構造式を有し、保存安定性に優れ、耐熱性等の物性の再現性がよいシリコーン化合物が得られる。

図面の簡単な説明

第1図は、参考例1で得られた籠型オクタフェニルシリセスキオキサンの赤外吸収スペクトルを示す。

第2図は、参考例1で得られた籠型オクタフェニルシリセスキオキサンの ^{29}Si -MAS-NMRを示す。

第3図は、参考例1で得られたラダー型フェニルポリシリオキサンプレポリマーの赤外吸収スペクトルを示す。

第4図は、参考例2で得られたラダー型フェニルポリシリオキサンプレポリマーの ^{29}Si -MAS-NMRを示す。

第5図は、本発明の実施例1で得られたメタクリル基含有籠型オクタフェニルシリセスキオキサンの赤外吸収スペクトルを示す。

第6図は、本発明の実施例1で得られたメタクリル基含有籠型オクタフェニルシリセスキオキサンの ^1H -NMRスペクトルを示す。

第7図は、本発明の実施例1で得られたメタクリル基

含有箇型オクタフェニルシリセスキオキサンの ^{13}C -MAS-NMR スペクトルを示す。

第 8 図は、本発明の実施例 1 で得られたメタクリル基含有箇型オクタフェニルシリセスキオキサンの ^{29}Si -MAS-NMR スペクトルを示す。

第 9 図は、本発明の実施例 2 で得られたメタクリル基含有ラダー型ポリフェニルシリセスキオキサンの赤外吸収スペクトルを示す。

第 10 図は、本発明の実施例 2 で得られたメタクリル基含有ラダー型ポリフェニルシリセスキオキサンの ^1H -NMR スペクトルを示す。

第 11 図は、本発明の実施例 3 で得られたエポキシ基含有ラダー型ポリフェニルシリセスキオキサンの赤外吸収スペクトルを示す。

第 12 図は、本発明の実施例 3 で得られたエポキシ基含有ラダー型ポリフェニルシリセスキオキサンの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。

第 13 図は、本発明の実施例 4 で得られたアミノ基含有ラダー型ポリフェニルシリセスキオキサンの赤外吸収スペクトルを示す。

第 14 図は、本発明の実施例 4 で得られたアミノ基含有ラダー型ポリフェニルシリセスキオキサンの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。

第 15 図は、本発明の実施例 6 で得られたビニル基含有ラダー型ポリフェニルシリセスキオキサンの赤外吸収スペクトルを示す。

第16図は、本発明の実施例6で得られたビニル基含有ラダー型ポリフェニルシリセスキオキサンの¹H-NMRスペクトルを示す。

第17図は、本発明の実施例7で得られたヒドロキシリ含有ラダー型ポリフェニルシリセスキオキサンの赤外吸収スペクトルを示す。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施例を示す。

なお、下記の実施例に使用した籠型、シラノール基を有さないラダー型、及び末端が籠状のラダー型オクタフェニルシリセスキオキサンは、下記の参考例に示した方法で得たものである。

参考例1（籠型オクタフェニルシリセスキオキサンの合成）

本合成例は特公昭40-15,989号公報に記載された方法を使用して構造式 $(C_6H_5SiO_3)_{12}$ を有する籠型オクタフェニルシリセスキオキサンの製造例を示す。

105gのフェニルトリクロロシラン(0.5モル)を500ccのベンゼンに溶解し、水で加水分解が完了するまで振とうする。加水分解生成物を水洗後市販の30%ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキサイド溶液16.6cc(0.03モル)を加え、この混合物を4時間還流温度に加熱した。次いで全体を冷却し、約96時間放置した。この時間経過後得られたスラリーを再び24時間還流温度に加熱し次いで冷却し濾過した。かくして前式の籠型オクタフェニルシリセスキオキサン約75gを得

た。

赤外吸収スペクトル分析を測定したところ、図1に示す様にSi-C₆H₅に帰属される吸収が1595cm⁻¹及び1430cm⁻¹に、Si-O-Siの逆対称伸縮振動に帰属される吸収が1135cm⁻¹に観測され、Si-OHに帰属される吸収は3400cm⁻¹に観測されなかった。²⁹Si-MAS-NMRを測定したところ図2に示すように-77ppmに箇型オクタフェニルシリセスキオキサン中のSi核のシャープなシグナルが観測された。

J. Polymer Sci. Part A, Vol. 33, pp55-62 (1995)に帰属されるようなヒドロキシル基と結合したSi核は-70ppm及び-62ppmに観測されなかった。

参考例2（シラノール基を有さないラダー型フェニルポリシロキサンプレポリマーの合成）

本合成例は特公昭40-15,989号公報に記載された方法を使用してシラノール基を有さないラダー型フェニルポリシロキサンプレポリマーの製造例を示す。500部のトルエンに中に溶解した約500部のフェニルトリクロロシランを徐々に攪拌下2000部の水の中に加えた。そして酸層は分別し、トルエン溶液の形の樹脂層は残留する水とHClを除去するため共沸蒸留せしめた。その後計算量のヒドロキシ基のないフェニルポリシロキサンの重量に対しKOH約0.078%加え、トルエン溶液を攪拌下9時間還流し、シラノールのないラダー型フェニルポリシロキサンプレポリマーを得た。トルエン溶液の約50.3%からなる得られたシラップ状フェニルポリシ

ロキサンプレポリマーは式 $C_6H_5SiO_{1.5}$ の循環単位からなるものであった。固体のフェニルプレポリマーの分離は、このフェニルポリシロキサンのトルエン溶液を約 1.5 倍の重量のミネラルスピリット（沸点約 156-196°C、K.B 値約 37）で希釈して行った。得られたスラリーを約 10 分間強力に攪拌し、次いで濾別し、得られた固体を約 16 時間風乾し、次いで 150 °C で 4 時間乾燥した。

かくして得られるプレポリマーの赤外吸収スペクトル分析を測定したところ、図 3 に示す様に $Si-C_6H_5$ に帰属される吸収が 1595 cm⁻¹ 及び 1430 cm⁻¹ に、また該プレポリマーがラダー構造を有することを示す $Si-O-Si$ の逆対称伸縮振動に帰属される吸収が 1135 cm⁻¹ 及び 1045 cm⁻¹ に観測され、 $Si-OH$ に帰属される吸収は 3400 cm⁻¹ に観測されなかった。²⁹Si-MAS-NMR を測定したところ図 4 に示すように -77 ppm にラダー型フェニルポリシロキサンプレポリマー中の Si 核による線幅が多少広くなったシグナルが観測され、ヒドロキシリル基と結合した Si 核のシグナル -70 ppm 及び -62 ppm は観測されなかった。

参考例 3（末端が籠状のラダー型フェニルシリセスキオキサン重合体の合成）

本実施例は特公昭 40-15,989 号公報に記載された方法を使用して末端が籠状のラダー型フェニルシリセスキオキサン重合体を製造する方法を示す。反応容器中に参考例 1 で製造した籠型オクタフェニルシリセスキオキサン 20 部と、o-ジクロロベンゼン 261 部と苛性カリ 0.

0.1部を仕込み、この混合物を、均質溶液が得られるまで還流温度（約180-190°C）に約1時間加熱した。この溶液を室温まで冷却し、この溶液に約1000部のn-ヘキサンを加えてシラノール基を有さないラダー型フェニルポリシロキサンプレポリマーを得た。約0.03%の苛性カリを含有するこのプレポリマー約5部を2.5部のジフェニルと2.5部のベンゼンからなる溶剤中に溶解し、次いでこの溶液を約100~125°Cに加熱し、ベンゼンの大部分を揮発せしめ、その後残留溶媒とプレポリマーの混合物を、更に溶媒を逃がさぬように注意して（装置を被って）約250°Cで2時間加熱して重合せしめた。このときアルカリ性触媒は、 $(C_6H_5SiO_3)_2$ からプレポリマーに変換せしめる時に存在した残留苛性カリが利用できるため、更に添加はしなかった。この最終的に重合せしめた末端が籠状のラダー型フェニルシリセスキオキサン重合体を、その反応混合物の1容量に対し約10容量のベンゼンに溶解し苛性カリを中和するのに充分な量の氷酢酸を添加した。これにメタノールを加えて重合体を沈殿せしめ、真空乾燥して固有粘度1.08 dl/gを有する末端が籠状のラダー型ポリフェニルシリセスキオキサン重合体を得た。

かくして得られるポリマーの赤外吸収スペクトル分析を測定したところ、Si-C₆H₅に帰属される吸収が1595 cm⁻¹及び1430 cm⁻¹に、また該ポリマーがラダー構造を有することを示すSi-O-Siの逆対称伸縮振動に帰属される吸収が1135 cm⁻¹及び1045 cm⁻¹に観測され

、 Si-OH に帰属される吸収は 3 4 0 0 cm⁻¹ に観測されなかった。²⁹Si-MAS-NMR を測定したところ -77 ppm に末端が籠状のラダー型フェニルシリセスキオキサン重合体中の Si 核による線幅が広くなったシグナルが観測され、ヒドロキシル基と結合した Si 核のシグナル -70 ppm 及び -62 ppm は観測されなかった。

実施例 1

反応容器中に参考例 1 で製造した籠型オクタフェニルシリセスキオキサン 8 重量部と 1,3-ビス (3-メタクリロキシプロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン 8 重量部と、トルエン 32 重量部と、水酸化セシウム 0.16 重量部と、重合禁止剤（精工化学社製メトキノン）0.03 重量部を仕込み、この混合物を還流温度にて強攪拌し 7 時間加熱した。仕込み時は籠型オクタフェニルシリセスキオキサンの白色粉末はトルエンに溶解しなかったが、反応が進むにつれ徐々に溶解していき 7 時間後にはすべて溶解した。この溶液を室温まで冷却し、不溶な未反応の水酸化セシウムを濾過により除去した後、メタノール 500 重量部に注ぎ込み、末端にメタクリル基を有したシリル化ポリフェニルシリセスキオキサンを沈殿せしめた。沈殿生成物を濾別した後、真空乾燥して、白色固体の末端にメタクリル基を有した単一構造の籠型シリル化ポリフェニルシリセスキオキサン 1.4 重量部を得た。

GPC によりポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w を測定したところ約 1500 であった。KBr 錠剤法により

赤外吸収スペクトル分析を測定したところ、図 5 に示す様に Si-C₆H₅ に帰属される吸収が 1 5 9 5 cm⁻¹ 及び 1 4 3 0 cm⁻¹ に、 Si-O-Si の逆対称伸縮振動に帰属される吸収が 1 1 3 5 cm⁻¹ と 1 0 2 0 cm⁻¹ に観測され、該オリゴマー中にはラダー構造を有するものは少なく、その多くは籠型構造を有しているのがわかった。また、 Si-OH に帰属される吸収は 3 4 0 0 cm⁻¹ に観測されなかった。

¹H-NMR 及び ¹³C-MAS-NMR を測定したところ、図 6 及び図 7 に示すように 3-メタクリロキシプロピルジメチルシリル基とフェニル基中の H 核と C 核が観測された。また、 ²⁹Si-MAS-NMR を測定したところ図 8 に示すように 1 0. 9 ppm に 3-メタクリロキシプロピルジメチルシリル基中の Si 核と 7 9. 2 ppm に 篠型オクタフェニルシリセスキオキサン骨格中の Si 核が強度比 2 : 8 で観測され、 7. 7 ppm に再沈操作にて除かれず該オリゴマー中に若干含まれている原料 1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジ(3-メタクリロキシプロピル)ジシロキサン中の Si 核も観測された。また、ヒドロキシル基と結合した Si 核のシグナル -7 0 ppm 及び -6 2 ppm は観測されなかった。

実施例 2

反応容器中に参考例 1 で製造した籠型オクタフェニルシリセスキオキサン 1 0 0 重量部と 1, 3-ビス(3-メタクリロキシプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン 5 0 重量部と、キシレン 2 0 0 重量部と、水酸化セシウム 2 重量部と、重合禁止剤(精工化学社製メトキノン) 0. 5 重量部を仕込み、この混合物を還流温度にて強攪

拌し 22 時間加熱した。この溶液を室温まで冷却し、不溶な未反応の水酸化セシウムと竈型オクタフェニルシリセスキオキサンを濾過により除去した後、メタノール 3000 重量部に注ぎ込み、末端にメタクリル基を有したシリル化ポリフェニルシリセスキオキサンを沈殿せしめた。沈殿生成物を濾別した後、真空乾燥して、白色固体の末端にメタクリル基を有したラダー型シリル化ポリフェニルシリセスキオキサン 72 重量部を得た。

GPC によりポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w を測定したところ約 4000 であった。KBr 錠剤法により赤外吸収スペクトル分析を測定したところ、図 9 に示す様に Si-C₆H₅ に帰属される吸収が 1595 cm⁻¹ 及び 1430 cm⁻¹ に、また該オリゴマーがラダー構造を多く有することを示す Si-O-Si の逆対称伸縮振動に帰属される吸収が 1135 cm⁻¹ 及び 1045 cm⁻¹ に観測された。また、Si-OH に帰属される吸収は 3400 cm⁻¹ に観測されなかった。

¹H-NMR を測定したところ、図 10 に示すように 3-メタクリロキシプロピルジメチルシリル基とフェニル基中の H 核が観測された。²⁹Si-MAS-NMR を測定したところ 10.9 ppm に 3-メタクリロキシプロピルジメチルシリル基中の Si 核と 79.2 ppm に ラダー型ポリフェニルシリセスキオキサン骨格中の Si 核が強度比 2 : 32 で観測された。

実施例 3

反応容器中に参考例 1 で製造した竈型オクタフェニル

シリセスキオキサン 20 重量部と 1,3-ビス(3-グリシドキシプロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン 18 重量部と、トルエン 80 重量部と、水酸化セシウム 0.4 重量部を仕込み、この混合物を還流温度にて強攪拌し 5 時間加熱した。仕込み時は籠型オクタフェニルシリセスキオキサンの白色粉末はトルエンに溶解しなかったが、反応が進むにつれ徐々に溶解していき 5 時間後にはすべて溶解した。この溶液を室温まで冷却し、不溶な未反応の水酸化セシウムを濾過により除去した後、メタノール 1000 重量部に注ぎ込み、末端にエポキシ基を有したシリル化ポリフェニルシリセスキオキサンを沈殿せしめた。沈殿生成物を濾別した後、真空乾燥して、白色固体の末端にエポキシ基を有したラダー型シリル化ポリフェニルシリセスキオキサン 33 重量部を得た。

GPC によりポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w を測定したところ約 2500 であった。赤外吸収スペクトル分析を測定したところ、図 11 に示す様に Si-C₆H₅ に帰属される吸収が 1595 cm⁻¹ 及び 1430 cm⁻¹ に、また該オリゴマーがラダー構造を多く有することを示す Si-O-Si の逆対称伸縮振動に帰属される吸収が 1135 cm⁻¹ 及び 1045 cm⁻¹ に観測された。また、Si-OH に帰属される吸収は 3400 cm⁻¹ に観測されなかった。

¹H-NMR を測定したところ、図 12 に示すように 3-グリシドキシプロピルジメチルシリル基とフェニル基中の H 核が観測された。

実施例 4

反応容器中に参考例 1 で製造した竈型オクタフェニルシルセスキオキサン 20 重量部と 1,3-ビス(3-アミノプロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン 20 重量部と、ベンゼン 80 重量部と、水酸化セシウム 0.1 重量部を仕込み、この混合物を還流温度にて強搅拌し 14 時間加熱した。この溶液を室温まで冷却し、不溶な未反応の水酸化セシウムと竈型オクタフェニルシルセスキオキサンを濾過により除去した後、メタノール 1000 重量部に注ぎ込み、末端にアミノ基を有したシリル化ポリフェニルシルセスキオキサンを沈殿せしめた。沈殿生成物を濾別した後、真空乾燥して、白色固体の末端にアミノ基を有したラダー型シリル化ポリフェニルシルセスキオキサン 16 重量部を得た。

GPC によりポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w を測定したところ約 4000 であった。赤外吸収スペクトル分析を測定したところ、図 13 に示す様に Si-C₆H₅ に帰属される吸収が 1595 cm⁻¹ 及び 1430 cm⁻¹ に、また該オリゴマーがラダー構造を多く有することを示す Si-O-Si の逆対称伸縮振動に帰属される吸収が 1135 cm⁻¹ 及び 1045 cm⁻¹ に観測された。また、Si-OH に帰属される吸収は 3400 cm⁻¹ に観測されなかった。

¹H-NMR を測定したところ、図 14 に示すように 3-アミノプロピルジメチルシリル基とフェニル基中の H 核が観測された。

実施例 5

キシレン 50 重量部中に参考例 2 で製造したシラノー

ル基を有さないラダー型フェニルポリシリコサンプレポリマー（GPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量M_w 4000）10重量部と1,3-ビス（3-メタクリロキシプロピル）-1,1,3,3-テトラメチルジシリコン50重量部を溶解させ、水酸化カリウム5重量部と、重合禁止剤（精工化学社製メトキノン）0.05重量部を添加し、この混合物を還流温度にて攪拌し10時間加熱した。この溶液を室温まで冷却し、不溶な未反応の水酸化セシウムを濾過により除去した後、n-ヘキサン1000重量部に注ぎ込み、末端にメタクリル基を有したシリル化ポリフェニルシリルセスキオキサンを沈殿せしめた。沈殿生成物を濾別した後、真空乾燥して、白色固体の末端にメタクリル基を有したラダー型シリル化ポリフェニルシリルセスキオキサン12重量部を得た。

GPCによりポリスチレン換算の重量平均分子量M_wを測定したところ約5000であった。赤外吸収スペクトル分析を測定したところ、Si-C₆H₅に帰属される吸収が1595cm⁻¹及び1430cm⁻¹に、また該ポリマーがラダー構造を有することを示すSi-O-Siの逆対称伸縮振動に帰属される吸収が1135cm⁻¹及び1045cm⁻¹に観測され、Si-OHに帰属される吸収は3400cm⁻¹に観測されなかった。

¹H-NMRを測定したところ、3-メタクリロキシプロピルジメチルシリル基とフェニル基中のH核が観測された。

実施例 6

反応容器中に参考例1で製造した籠型オクタフェニル

シリセスキオキサン 9. 6 重量部と 1,3-ビス(ビニル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン 4. 6 重量部と、トルエン 5.0 重量部と、水酸化セシウム 0.2 重量部を仕込み、この混合物を還流温度にて強搅拌し 8.5 時間加熱した。この溶液を室温まで冷却し、不溶な未反応の水酸化セシウムと竈型オクタフェニルシリセスキオキサンを濾過により除去した後、メタノール 5.0 0 重量部に注ぎ込み、末端にビニル基を有したシリル化ポリフェニルシリセスキオキサンを沈殿せしめた。沈殿生成物を濾別した後、真空乾燥して、白色固体の末端にビニル基を有したラダー型シリル化ポリフェニルシリセスキオキサン 7 重量部を得た。

GPC によりポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w を測定したところ約 3700 であった。赤外吸収スペクトル分析を測定したところ、図 15 に示す様に Si-C₆H₅ に帰属される吸収が 1595 cm⁻¹ 及び 1430 cm⁻¹ に、また該オリゴマーがラダー構造を多く有することを示す Si-O-Si の逆対称伸縮振動に帰属される吸収が 1135 cm⁻¹ 及び 1045 cm⁻¹ に観測された。また、Si-OH に帰属される吸収は 3400 cm⁻¹ に観測されなかった。

¹H-NMR を測定したところ、図 16 に示すようにジメチル(ビニル)シリル基とフェニル基中の H 核が観測された。

実施例 7

反応容器中に参考例 1 で製造した竈型オクタフェニルシリセスキオキサン 8 重量部と 1,3-ビス(3-ヒドロキシ

プロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン 1.8 重量部と、トルエン 3.2 重量部と、水酸化セシウム 0.16 重量部を仕込み、この混合物を還流温度にて強攪拌し 1 時間加熱した。仕込み時は竈型オクタフェニルシリセスキオキサンの白色粉末はトルエンに溶解しなかったが、反応が進むにつれ溶解していき 1 時間後にはすべて溶解した。この溶液を室温まで冷却し、不溶な未反応の水酸化セシウムを濾過により除去した後、メタノール 1.00 重量部と水 4.00 重量部の混合溶液に注ぎ込み、末端にヒドロキシ基を有したシリル化ポリフェニルシリセスキオキサンを沈殿せしめた。沈殿生成物を濾別した後、真空乾燥して、末端にヒドロキシ基を有したラダー型シリル化ポリフェニルシリセスキオキサン 1.0 重量部を得た。

GPC によりポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w を測定したところ約 1400 であった。赤外吸収スペクトル分析を測定したところ、図 17 に示す様に Si-C₆H₅ に帰属される吸収が 1595 cm⁻¹ 及び 1430 cm⁻¹ に、また該オリゴマーがラダー構造を多く有することを示す Si-O-Si の逆対称伸縮振動に帰属される吸収が 1135 cm⁻¹ 及び 1045 cm⁻¹ に観測された。また、Si-OH に帰属される吸収は 3400 cm⁻¹ に観測されなかった。

¹H-NMR を測定したところ、3-ヒドロキシプロピルジメチルシリル基とフェニル基中の H 核が観測された。

実施例 8

o-ジクロロベンゼン 1.00 重量部中に参考例 3 で製造

した末端が籠状のラダー型フェニルシリセスキオキサン重合体 (GPC によるポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w 100000) 10 重量部と 1,3-ビス (3-アミノプロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン 50 重量部を溶解させ、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド 5 重量部を添加し、この混合物を還流温度にて攪拌し 12 時間加熱した。この溶液を室温まで冷却し、n-ヘキサン 50 0 重量部に注ぎ込み、末端にアミノ基を有したシリル化ポリフェニルシリセスキオキサンを沈殿せしめた。沈殿生成物を濾別した後、真空乾燥して、白色固体の末端にアミノ基を有したラダー型シリル化ポリフェニルシリセスキオキサン重合体 9 重量部を得た。

GPC によりポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w を測定したところ約 100000 であった。赤外吸収スペクトル分析を測定したところ、 $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ に帰属される吸収が 1595 cm^{-1} 及び 1430 cm^{-1} に、また該ポリマーがラダー構造を有することを示す $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ の逆対称伸縮振動に帰属される吸収が 1135 cm^{-1} 及び 1045 cm^{-1} に観測され、 $\text{Si}-\text{OH}$ に帰属される吸収は 3400 cm^{-1} に観測されなかった。

$^1\text{H-NMR}$ を測定したところ、3-アミノプロピルジメチルシリル基とフェニル基中の H 核が僅かながら観測された。

実施例 9

キシレン 50 重量部中に参考例 2 で製造したシラノール基を有さないラダー型フェニルポリシリコサンプレポ

リマー (GPC によるポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w 10000) 1.0 重量部と 1,3-ビス (3-グリシドキシプロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン 5.0 重量部を溶解させ、水酸化ナトリウム 0.05 重量部を添加し、この混合物を還流温度にて攪拌し 7.2 時間加熱した。この溶液を室温まで冷却し、不溶な未反応の水酸化ナトリウムを濾過により除去した後、アセトニトリル 1000 重量部に注ぎ込み、末端にエポキシ基を有したシリル化ポリフェニルシルセスキオキサンを沈殿せしめた。沈殿生成物を濾別した後、真空乾燥して、白色固体の末端にエポキシ基を有したラダー型シリル化ポリフェニルシルセスキオキサン 1.3 重量部を得た。

GPC によりポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w を測定したところ約 30000 であった。赤外吸収スペクトル分析を測定したところ、 $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ に帰属される吸収が 1595 cm^{-1} 及び 1430 cm^{-1} に、また該ポリマーがラダー構造を有することを示す $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ の逆対称伸縮振動に帰属される吸収が 1135 cm^{-1} 及び 1045 cm^{-1} に観測され、 $\text{Si}-\text{OH}$ に帰属される吸収は 3400 cm^{-1} に観測されなかった。

$^1\text{H-NMR}$ を測定したところ、3-グリシドキシシプロピルジメチルシリル基とフェニル基中の H 核が観測された。

実施例 1.0

反応容器中に参考例 1 で製造した籠型オクタフェニルシルセスキオキサン 1.0 重量部と 1,3-ビス (3-メルカプ

トプロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン10重量部と、トルエン40重量部と、水酸化セシウム0.2重量部を仕込み、この混合物を還流温度にて強攪拌し3時間加熱した。仕込み時は竈型オクタフェニルシリセスキオキサンの白色粉末はトルエンに溶解しなかったが、反応が進むにつれ溶解していき3時間後にはすべて溶解した。この溶液を室温まで冷却し、不溶な未反応の水酸化セシウムを濾過により除去した後、メタノール100重量部と水400重量部の混合溶液に注ぎ込み、末端にメルカプト基を有したシリル化ポリフェニルシリセスキオキサンを沈殿せしめた。沈殿生成物を濾別した後、真空乾燥して、末端にメルカプト基を有したラダー型シリル化ポリフェニルシリセスキオキサン10重量部を得た。

GPCによりポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w を測定したところ約1500であった。赤外吸収スペクトル分析を測定したところ、Si-C₆H₅に帰属される吸収が1595cm⁻¹及び1430cm⁻¹に、また該オリゴマーがラダー構造を多く有することを示すSi-O-Siの逆対称伸縮振動に帰属される吸収が1135cm⁻¹及び1045cm⁻¹に観測された。また、Si-OHに帰属される吸収は3400cm⁻¹に観測されなかった。

¹H-NMRを測定したところ、3-メルカプトプロピルジメチルシリル基とフェニル基中のH核が観測された。

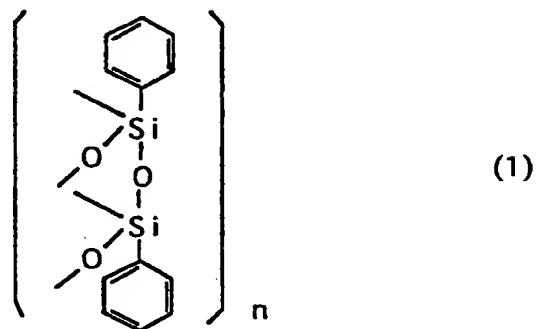
産業上の利用可能性

本発明によれば、末端ヒドロキシル基含有ポリフェニ

ルシリセスキオキサンを一旦合成するという反応経路を経由せず、各種反応性官能基を末端に有したシリル化ポリフェニルシリセスキオキサンを直接、簡便な方法で合成できる。また、これにより合成されるシリル化ポリフェニルシリセスキオキサンは、内部に欠陥、分岐構造としてシラノール基を含有せず、保存安定性に優れ、耐熱性等の物性の再現性がよいためガラス、各種プラスチック、セラミックス、金属、木材のコーティング材、シーリング剤、接着剤、あるいはガラス代替としてのシート材料、更には光ファイバー、光ファイバー用コネクター、層間絶縁膜、パッシベーション膜、封止材料、液晶周辺材料であるカラーフィルター用樹脂及び保護膜又は透明電極用基材、ソーラーシステム用器具、磁気バブルメモリー素子、気体透過・分離膜、F R P、C F R P、F R M等の原料及び添加剤、又は各種有機ポリマーの化学反応を伴う変性剤として有用である。

請求の範囲

(1) 下記一般式(1)



(但し、式中、 n は2～500の整数である)で示されるシラノール基を有しない籠型及び／又はラダー型ポリフェニルシリセスキオキサンの分子鎖末端のSiOの全部又は一部に、下記一般式(2)



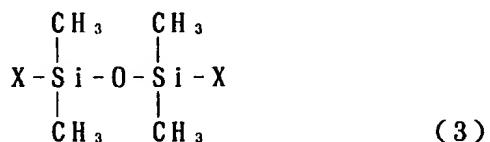
(但し、式中、Xは下記(A)～(F))

- (A) $\text{CH}_2=\text{CH}-$
- (B) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_4)-\text{COO}-\text{R}_3-$
- (C)
$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}_3- \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{O}
 \end{array}$$
- (D) $\text{H}_2\text{N}-\text{R}_3-$
- (E) $\text{HO}-\text{R}_3-$
- (F) $\text{HS}-\text{R}_3-$

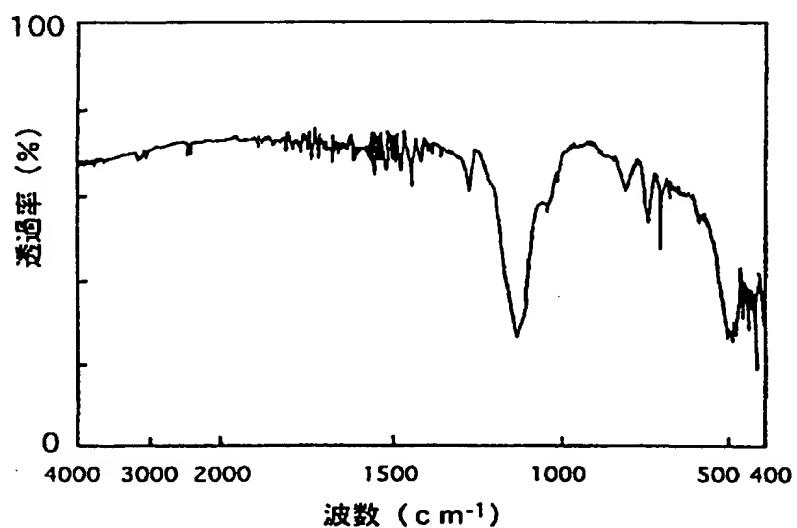
の置換基のいずれかであり、また、各式（A）～（F）中のR₃は炭素数1～3のアルキレン基であり、R₁は水素原子又はメチル基である]で示される反応性官能基Xを有するトリオルガノシリル基が結合していることを特徴とするシリコーン化合物。

(2) シリコーン化合物は、ラダー型構造、籠型構造及び片末端が籠型状に閉じたラダー型構造から選ばれる1種又は2種以上の混合体であって、これらの各分子鎖末端のSiOの全部又は一部に反応性官能基Xを有するトリオルガノシリル基が結合し、GPCにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量M_wが800～1000000である請求項1記載のシリコーン化合物。

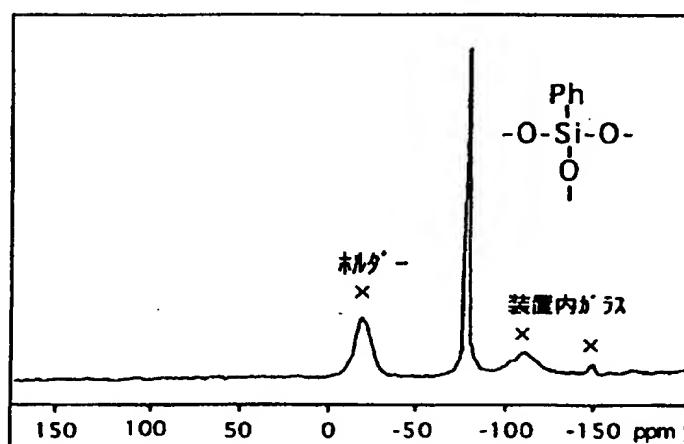
(3) 末端が籠状に閉じていて、シラノール基を含まない籠型及び／又はラダー型ポリフェニルシリセスキオキサンと下記一般式(3)



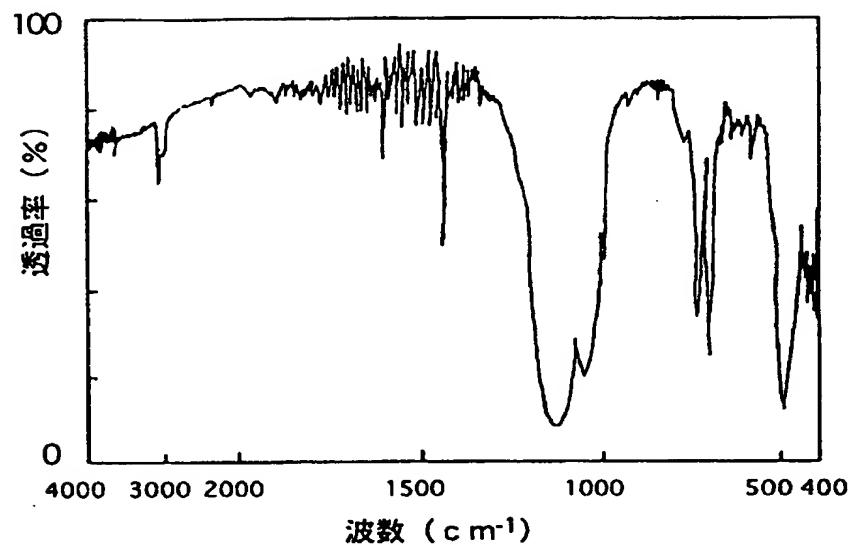
(但し、式中、Xは上記一般式(2)におけるものと同一のものである)で示される反応性官能基を有するジシロキサン化合物とを有機溶剤中、アルカリ性転位及び縮合触媒の存在下、加熱して平衡化反応させることを特徴とする請求項1又は2に記載のシリコーン化合物の製造方法。



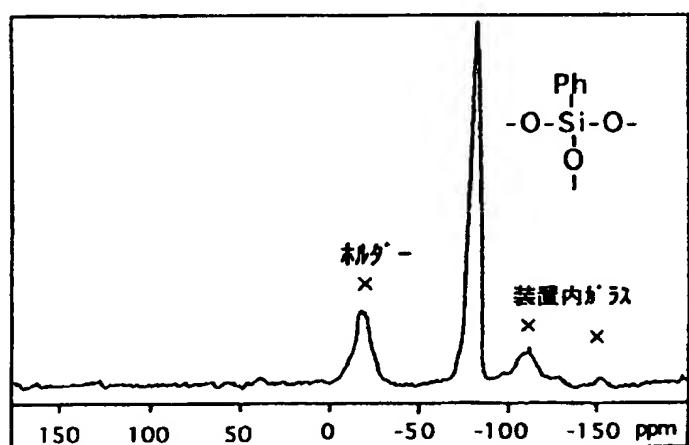
第 2 図



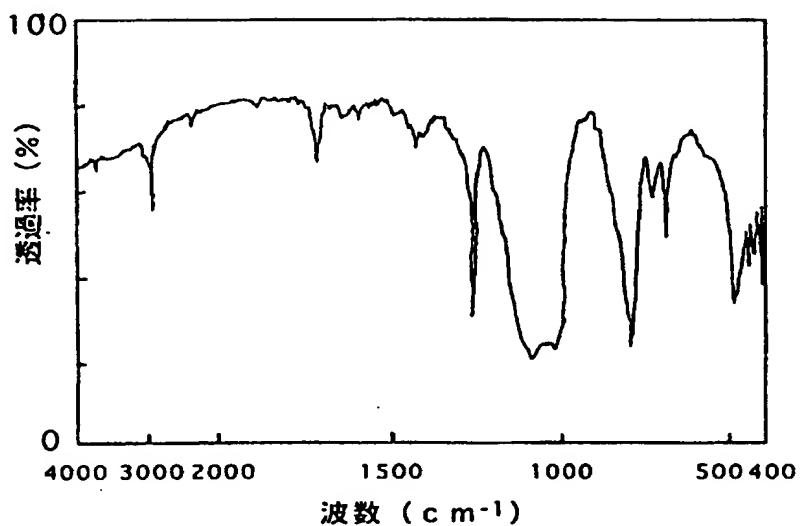
第 3 図



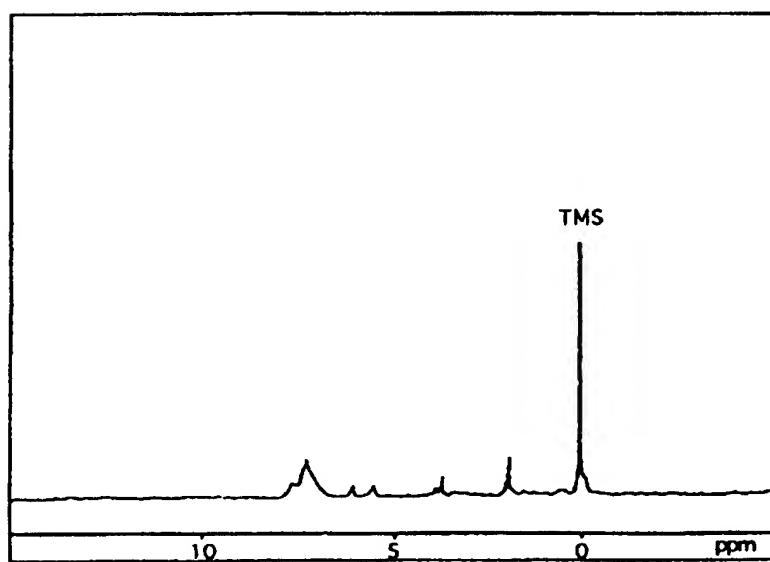
第 4 図



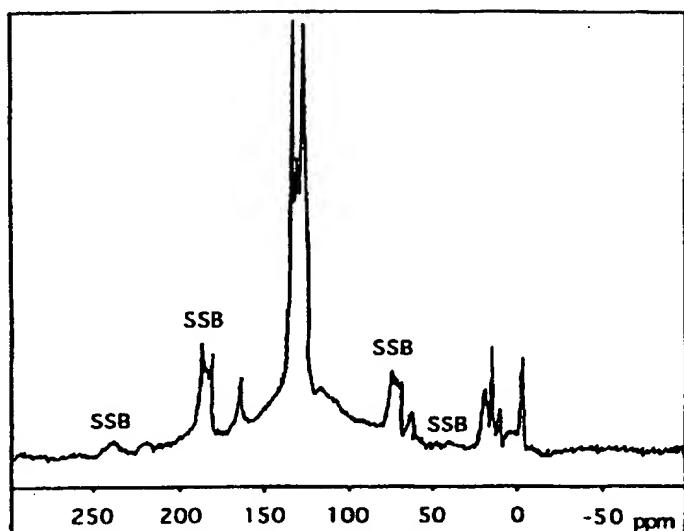
第 5 図



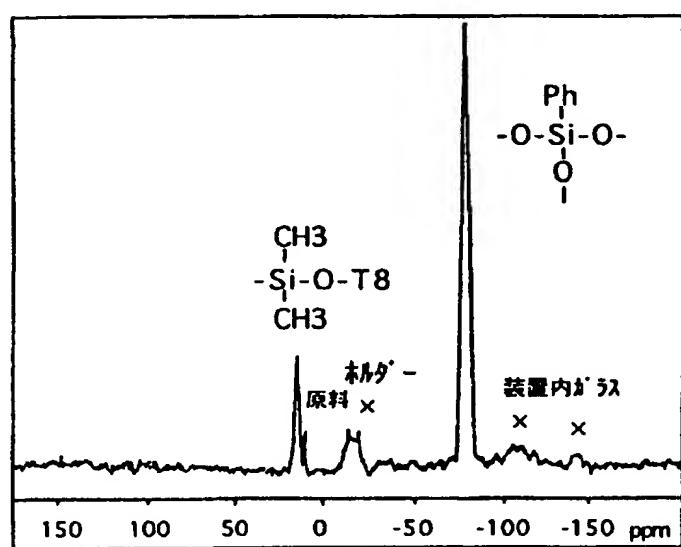
第 6 図



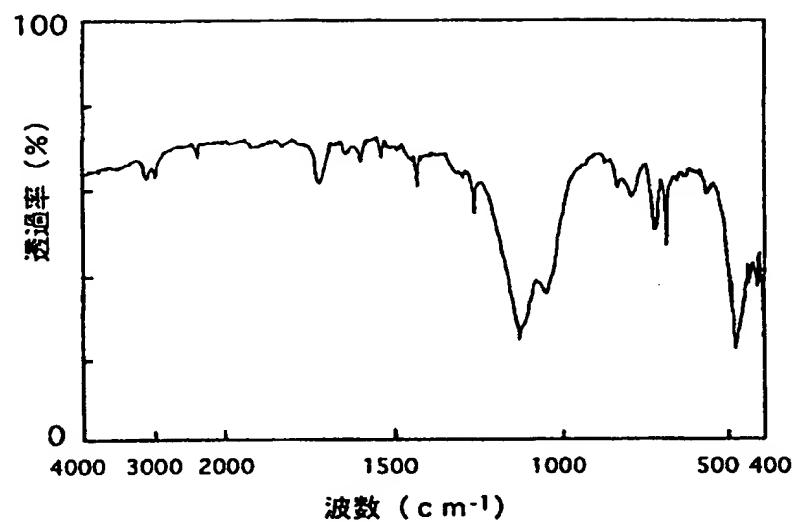
第 7 図



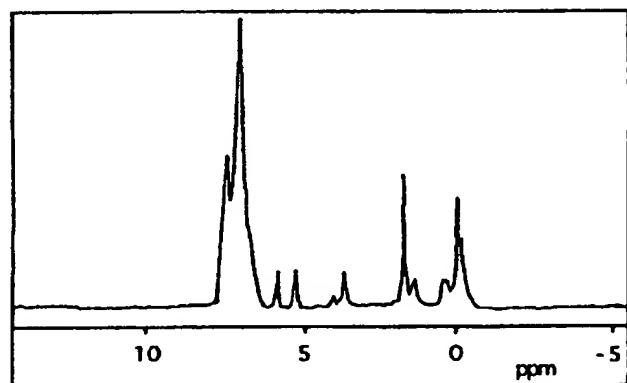
第 8 図

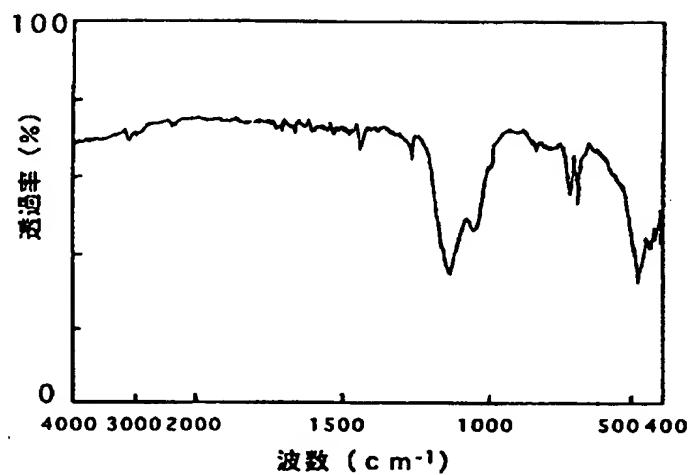


第 9 図

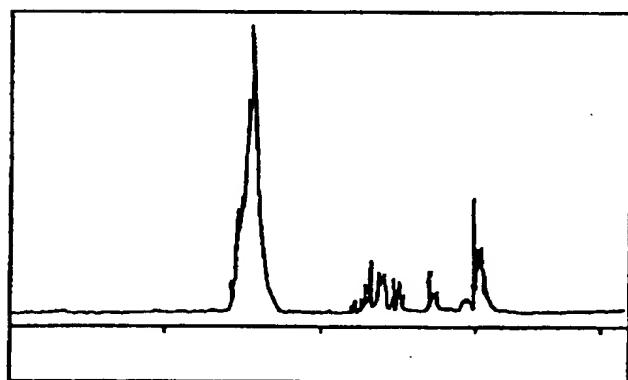


第 10 図

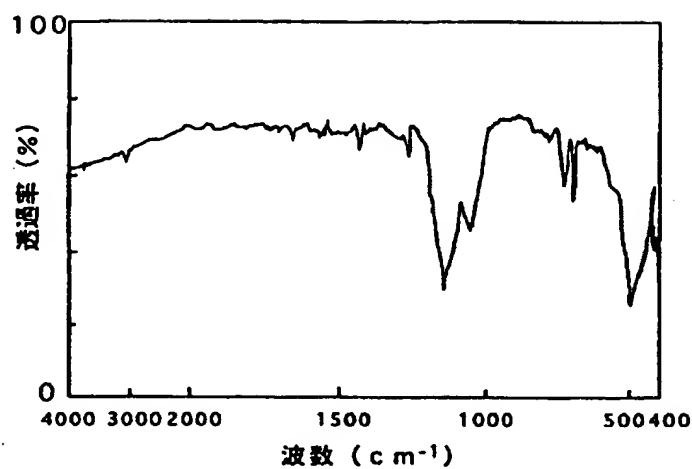




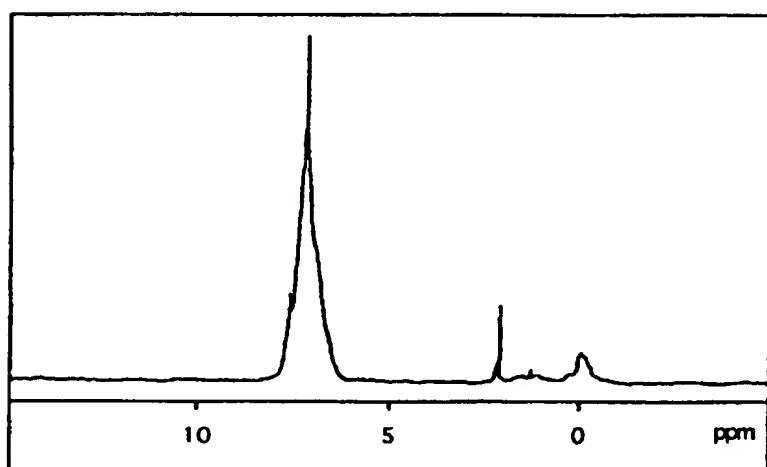
第 1 2 図



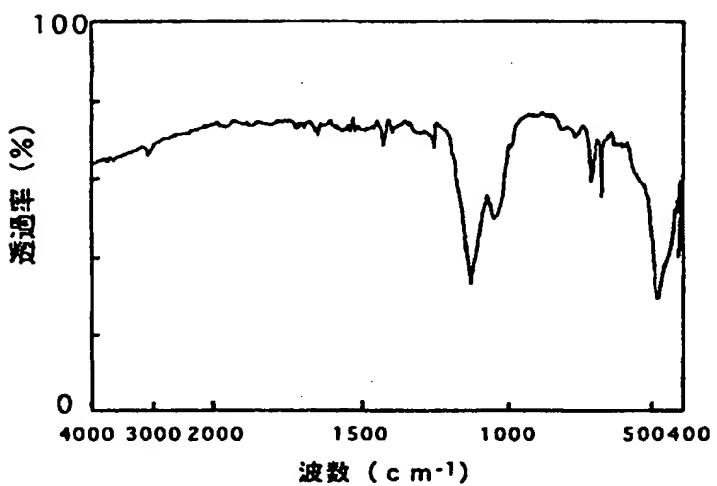
第 1 3 図



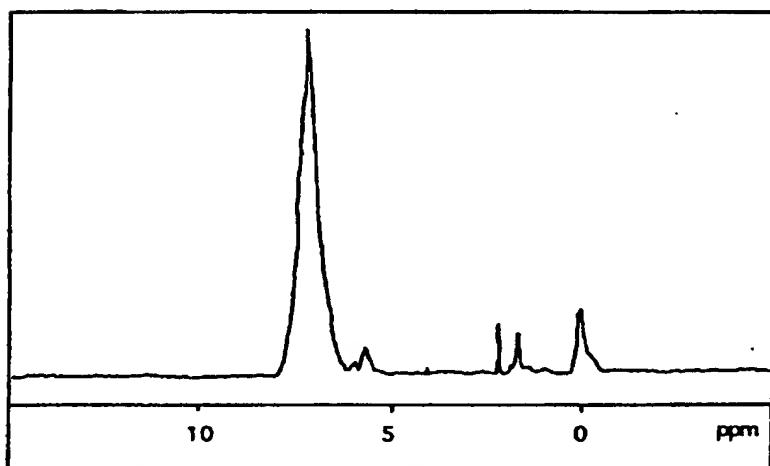
第 1 4 図



第 1 5 図



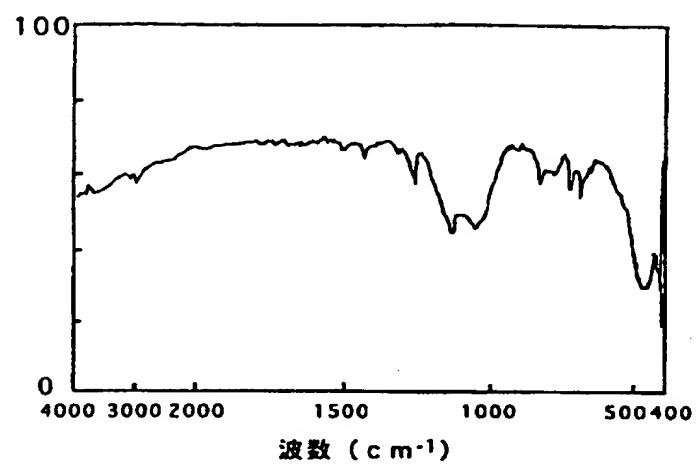
第 1 6 図



WO 98/41566

PCT/JP98/01098

第 1 7 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01098

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C08G77/20, 77/14, 77/16, 77/26, 77/28, 77/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C08G77/20, 77/14, 77/16, 77/26, 77/28, 77/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 4-353521, A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), December 8, 1992 (08. 12. 92), Claims & EP, 516144, A1	1-3
A	JP, 4-185641, A (Fujitsu Ltd.), July 2, 1992 (02. 07. 92), Claims (Family: none)	1-3
A	JP, 2-32356, A (Fujitsu Ltd.), February 2, 1990 (02. 02. 90), Claims (Family: none)	1-3

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
May 7, 1998 (07. 05. 98)Date of mailing of the international search report
May 19, 1998 (19. 05. 98)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/01098

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl. C08G 77/20, 77/14, 77/16, 77/26, 77/28, 77/38

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl. C08G 77/20, 77/14, 77/16, 77/26, 77/28, 77/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 4-353521, A (東レ・ダウコーニング・シリコーン 株式会社) 8. 12月. 1992 (08. 12. 92), 特許請求 の範囲& E P, 516144, A1	1-3
A	J P, 4-185641, A (富士通株式会社) 2. 7月. 1992 (02. 07. 92), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3
A	J P, 2-32356, A (富士通株式会社) 2. 2月. 1990 (02. 02. 90), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.05.98

国際調査報告の発送日

19.05.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

宮坂初男

4 J 7729

電話番号 03-3581-1101 内線 3459